

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-152444

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

C09D163/00

B05D 7/14

B05D 7/24

C09D 5/03

C09D167/02

(21)Application number : 09-323240

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 25.11.1997

(72)Inventor : DOI KUNIYUKI
TACHIKA HIROSHI

(54) RESIN COMPOSITION FOR POWDER COATING MATERIAL FOR CAN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition excellent in resistance to boiling water, resistance to retort, processability, etc., without toxicity by making the resin composition include a polyester resin having a specific reduced viscosity, glass transition temperature and melt viscosity and an epoxy resin.

SOLUTION: This resin composition contains (A) a polyester resin having 0.05-0.5 dl/g reduced viscosity, 0° C glass transition temperature and 300 poise melt viscosity at 80° C and (B) an epoxy resin (e.g. Epicoat 1001 (R)) preferably having 400-5,000 g/eq epoxy equivalent. Preferably, 10-95 mol.% of an aliphatic dicarboxylic acid (e.g. succinic acid) and 5-90 mol.% of an aromatic dicarboxylic (e.g. terephthalic acid) and/or an alicyclic dicarboxylic acid and a 2-10C alkylene glycol and/or an alicyclic glycol as a polyol component are contained in the component A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 5 2 4 4 4

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 6 月 8 日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09D163/00			C09D163/00	
B05D 7/14			B05D 7/14	F
7/24	301		7/24	301 A
C09D 5/03			C09D 5/03	
167/02			167/02	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平 9 - 3 2 3 2 4 0

(22) 出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 1 月 2 5 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 1 6 0

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

(72) 発明者 土井 邦之

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田近 弘

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 缶用粉体塗料用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐沸水性、耐レトルト性、加工性に優れ、かつ毒性のない食品缶の内面塗装用の粉体塗料樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 還元粘度が 0.05~0.5dl/g、ガラス転移温度が 0℃以下、且つ 80℃における熔融粘度が 300 ポイズ以下であるポリエステル樹脂 (A) とエポキシ樹脂 (B) とを含むことを特徴とする缶用粉体塗料用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】還元粘度が 0.05~0.5 dl/g、ガラス転移温度が 0℃以下、且つ 80℃における熔融粘度が 300 ポイズ以下であるポリエステル樹脂 (A) とエポキシ樹脂 (B) とを含むことを特徴とする缶用粉体塗料用樹脂組成物。

【請求項 2】請求項 1 に記載の缶用粉体塗料用樹脂組成物であって、ポリエステル樹脂 (A) の全酸成分の内、脂肪族ジカルボン酸の占める割合が 10~95 モル

(A) / (B) = 50 / 50 ~ 5 / 95 (重量比)

(B) / (C) = 100 / 0.01 ~ 100 / 10 (重量比)

(B) / (D) = 100 / 0 ~ 70 / 30 (重量比)

第 1 式

第 2 式

第 3 式

【請求項 3】請求項 1 または 2 に記載の缶用粉体塗料用樹脂組成物であって、グリコール成分がエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールのいずれか少なくとも 1 種類以上からなることを特徴とする缶用粉体塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は飽和共重合ポリエステル樹脂を有効成分とする缶用塗料樹脂組成物に関し、更に詳しくは飲料缶、食缶などの食品用缶などに用いられる金属製容器の内面、特に缶胴の継ぎ目に使用することができる缶用塗料樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、飲料缶としては側面にハンダ付、接着剤、溶接により設けた缶胴に天地缶蓋を巻き締めてなるスリーピース缶と絞り加工あるいは絞りしごき加工などにより形成された缶胴に缶蓋を巻き締めてなるツーピース缶が一般的に使用されている。これらの缶は、内容物による金属溶出を抑制し、缶の腐食を防止するためにその内面が塗装されている。従来は溶剤型塗料が使用されてきたが、公害問題から水性塗料、粉体塗料へと置き換えが進んできている。なかでも粉体塗料は、溶剤型塗料、水性塗料と異なり、一度に膜厚がかせげることから缶胴の継ぎ目の補修塗料として用いられてきた。かかる粉体塗料としては、特公昭 48-4428 号公報に硬化剤を有するエポキシ樹脂系粉体塗料が開示され、特公昭 63-47756 号公報にはエポキシ樹脂とフェノールホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂及びポリアミド樹脂群より選ばれた硬化剤からなる熱硬化性粉体塗料が開示されている。また、特開平 2-117972 号公報にポリブチレンテレフタレート系共重合体にニトリルゴム、エポキシ樹脂、二酸化チタンからなる熱可塑性粉体塗料が開示されている。さらには特開平 7-228802 号公報にはエポキシ樹脂と高酸価、高 Tg ポリエステル樹脂とを組み合わせたハイブリットタイプの熱硬化性粉体塗料が開示されている。

％、芳香族ジカルボン酸および／または脂環族ジカルボン酸が 90~5 モル％であり、ポリオール成分が炭素数 2~10 のアルキレングリコールおよび／または脂環族グリコールからなり、かつ、エポキシ当量が 400~5000 (g/eq) のエポキシ樹脂 (B)、エポキシ樹脂 (B) に作用する触媒 (C)、及び必要によりエポキシ樹脂 (B) と反応し得る硬化剤 (D) を第 1~3 式の範囲の配合比で混合することを特徴とする缶用粉体塗料用樹脂組成物。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 2-117072 号公報のような熱可塑性粉体塗料を用いた場合には、缶素材との付着性が悪く、内容物によっては経時的に塗膜剥離を起こす欠点を有している。また、特公昭 48-4428 号公報、特公昭 63-47756 号公報に記載されているようなエポキシ樹脂を基本とした熱硬化性粉体塗料では焼き付け直後の缶素材に対する付着性は優れているが、レトルト処理 (例：120℃×30分) 後の白化性 (耐レトルト性)、付着性および加工性が極端に低下するという欠点を有している。また、特開平 7-228802 号公報のようなエポキシ樹脂と高酸価、高 Tg ポリエステル樹脂とを組み合わせたハイブリットタイプの熱硬化性粉体塗料においても付着性、耐沸水性は比較的良好であるが、エポキシ樹脂との相溶性等の影響から加工性、レトルト加工性に問題が残っていた。さらに上記性能を満たすものとして最近ナイロンパウダーが開発されたが、極めて高価であるために用途が限定されているといった難点がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記したエポキシ樹脂とポリエステル樹脂とをハイブリットタイプにおいての耐レトルト性と加工性の欠点を解決するため鋭意研究を続けた結果、耐レトルト性と加工性の欠点を克服し、さらに安価な缶用粉体塗料用樹脂組成物を見出すことに成功し、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、還元粘度が 0.05~0.5 dl/g、ガラス転移温度が 0℃以下、且つ 80℃における熔融粘度が 300 ポイズ以下であるポリエステル樹脂 (A) とエポキシ樹脂 (B) とを含むことを特徴とする缶用粉体塗料用樹脂組成物である。

【0006】本発明に使用するポリエステル樹脂 (A) に含まれる脂肪族ジカルボン酸の占める割合は好ましくは 10~95 モル％、特に好ましくは 40~90 モル％である。脂肪族ジカルボン酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸などを挙げることができる。脂肪族ジカルボン酸成分が 95 モル％を越えると耐レトルト性、

耐沸水性、耐ブロッキング性が劣り、また、脂肪族ジカルボン酸の量が 1 0 モル % 未満だとガラス転移温度が 0℃ を超え硬くなり、エポキシ樹脂との相溶性が低下し、耐レトルト性、加工性、レトルト加工性が低下する。

【 0 0 0 7 】 本発明に使用するポリエステル樹脂 (A) に含まれる芳香族ジカルボン酸および／または脂環族ジカルボン酸の占める割合は好ましくは 5 ～ 9 0 モル %、特に好ましくは 5 ～ 6 0 モル % である。芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などを挙げることができ、脂環族ジカルボン酸としては 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、4 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、2 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ジカルボキシ水素添加ビスフェノール A、ジカルボキシ水素添加ビスフェノール S、水素添加ダイマー酸、水素添加ナフタレンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸などが挙げられるが、好ましくはテレフタル酸である。芳香族ジカルボン酸および／または脂環族ジカルボン酸の割合が 5 モル % 未満だと耐沸水性、耐レトルト性が劣り、9 0 モル % を超えるとガラス転移温度が 0℃ を超え、エポキシ樹脂との相溶性が不良となり、耐レトルト性、加工性、レトルト加工性が低下する。

【 0 0 0 8 】 本発明に使用される炭素数 2 ～ 1 0 のアルキレングリコールは具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 1 0 - デカンジオールなどが挙げられ、また、脂環族グリコールとしては 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、1, 2 - シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。なかでも塗膜の物性面から特に好ましいのはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサジメタノールである。

【 0 0 0 9 】 本発明に使用されるポリエステル樹脂 (A) に必要により 3 官能以上の多価カルボン酸または／および多価アルコールを使用しても良い。3 価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などが挙げられ、3 官能以上の多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、

α - メチルグルコシドなどが挙げられる。好ましくはトリメリット酸、トリメチロールプロパンである。

【 0 0 1 0 】 また、本発明のポリエステル樹脂 (A) において重合後に無水トリメリット酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水コハク酸、無水 1, 8 - ナフタル酸、無水 1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、無水 3, 3, 4, 4 - ベンゾフェノンテトラカルボン酸などを後添加して酸価を付与しても良い。

【 0 0 1 1 】 本発明に使用されるポリエステル樹脂

(A) の特性として、還元粘度が 0. 0 5 ～ 0. 5 d l / g、好ましくは 0. 1 ～ 0. 2 d l / g、且つガラス転移温度 0℃ 以下、好ましくは - 1 0℃ 以下、8 0℃ における熔融粘度が 3 0 0 ポイズ以下、好ましくは 2 5 0 ポイズ以下が必要である。還元粘度が 0. 1 d l / g 未満であると塗膜が脆くなり、加工性に劣り、0. 5 d l / g 以上になるとエポキシ樹脂との相溶性が低下し、塗膜外観の不良やレトルト後の白化性や加工性やレトルト加工性が低下する。また、ガラス転移温度が 0℃ 以上になるとポリエステル樹脂とエポキシ樹脂との相溶性が低下し、その結果、耐レトルト性や加工性やレトルト加工性の低下する。さらにはエポキシとの混練りを行う際の作業性が極めて低下する。8 0℃ における熔融粘度が 3 0 0 ポイズを越えると、この場合もまた、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂の相溶性が低下する、混練りの作業性が低下するといった問題が発生する。

【 0 0 1 2 】 本発明の缶用塗料樹脂組成物で使用するエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂やフェノール系化合物変性エポキシ樹脂などが挙げられるがその種類を限定するものではない。これらのエポキシ樹脂はエポキシ当量 4 0 0 ～ 5 0 0 0 (g / e q) の範囲が好ましく、さらに好ましくはエポキシ当量 8 0 0 ～ 4 0 0 0 (g / e q) である。エポキシ当量が 4 0 0 未満だと付着性、加工性、レトルト加工性、耐レトルト性が得られず、5 0 0 0 を越えると耐水性、レトルト加工性、耐レトルト性が得られない。

【 0 0 1 3 】 上記のようなエポキシ樹脂の市販品としては、例えばシェル化学株式会社のエピコート 1 0 0 1、1 0 0 2、1 0 0 3、1 0 0 4、1 0 0 7、1 0 0 9、1 0 1 0、エピコート 1 0 0 3 F、1 0 0 4 F (いずれも商品名)、東都化成の Y D - 0 1 1、0 1 2、0 1 3、0 1 4、0 1 7、0 1 9、0 2 0、Y D F - 2 0 0 E C N - 1 2 8 0、E C N - 1 2 9 9 (いずれも商品名) などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は 1 種単独、あるいはまた 2 種以上を組み合わせ使用しても良い。

【 0 0 1 4 】 本発明の缶用塗料樹脂組成物には、ポリエステル樹脂 (A) と芳香族エポキシ樹脂 (B) とを、

(A) / (B) が重量比で、好ましくは 5 0 / 5 0 ～ 5 / 9 5 の割合で熔融混練りさせた樹脂組成物を使用す

る。エポキシ樹脂(B)がポリエステル樹脂(A)とエポキシ樹脂(B)の総量の50重量%未満では良好な耐レトルト性が得られず、95重量%を越えると塗膜が脆くなり加工性、レトルト加工性が低下する。

【0015】本発明ではエポキシ化合物の反応を促進するために触媒(C)を併用することが必要である。触媒としてはトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリフェニルホスフィン、イミダゾール系化合物等の塩基性化合物が挙げられる。これらの塩基性化合物は1種あるいはまた2種以上の組み合わせで用いても良い。本発明の缶用塗料樹脂組成物におけるエポキシ樹脂(B)と触媒(C)の割合は、重量比で好ましくは(B)/

(C)が100/0.01~100/10で、特に好ましくは100/0.1~100/4である。

【0016】本発明の缶用塗料樹脂組成物では必要により上記成分の他にエポキシ樹脂(B)と反応し得る硬化剤(D)を加えても良い。エポキシ樹脂と反応し得る硬化剤としてはポリアミノアミド樹脂、酸無水物、フェノール樹脂、アミノ樹脂などが挙げられる。ポリアミノアミド樹脂の市販品としては、例えば大日本インキ化学工業株式会社のラッカーマイド(商品名)、三洋化成工業株式会社のポリマイド(商品名)などが挙げられる。酸無水物としてはドデセニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸などが挙げられる。フェノール樹脂としては、例えばレゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂などが挙げられる。フェノール樹脂の市販品としては、例えばレゾール型フェノール樹脂の市販品としては、昭和高分子株式会社のショウワノールBKM-908、BKM-1634(いずれも商品名)などが挙げられる。また、ノボラック型フェノール樹脂としてはショウワノールCKM-2400(商品名)などが挙げられる。また、アミノ樹脂としては例えば、尿素、メラミン、ベンゾグアナミンなどのホルムアルデヒド付加体、更にこれらの炭素原子数が1~6のアルコールによるアルキルエーテル化合物を挙げることができる。具体的にはメトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどが挙げられる。アミノ樹脂の市販品としては住友化学株式会社のスミマールM-40S(商品名)、三井サイアナミックのサイメル303(商品名)、三井サイアナミックのサイメル1123(商品名)などが挙げられる。これらの樹脂は1種単独、あるいはまた2種以上で用いても良い。

【0017】本発明の缶用塗料樹脂組成物におけるエポキシ樹脂(B)と硬化剤(D)の割合は、重量比で好ましくは(B)/(D)が100/0~70/30である。

【0018】本発明の缶用塗料樹脂組成物には酸化チタン、シリカなどの公知の無機顔料、表面平滑剤、消泡剤、分散剤等の公知の添加剤を配合することができる。

【0019】本発明の缶用塗料樹脂組成物は、上記した成分を混合し、必要に応じて各種添加剤を配合し、熔融混練し、冷却後粉碎することにより製造することができる。各種成分の混合方法および各種添加剤の添加方法は、例えば、2軸ないし1軸の熔融混練り機、あるいは反応釜を用いて製造することができるが、特に制限されるものではない。また、先に述べたように、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が0℃を超えると上記の熔融混練りの作業性が極めて低下する。

【0020】

【実施例】以下実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。実施例において単に部とあるものは重量部を示す。各測定項目は以下の方法に従った。

【0021】(1)樹脂組成の測定

核磁気共鳴スペクトル法、およびアルコリス後のガスクロマトグラフによる分析により、酸成分、アルコール成分のモル比を求めた。

【0022】(2)還元粘度(d1/g)の測定

ポリエステル樹脂0.1gをフェノール/テトラクロロエタン(重量比6/4)混合溶媒25ccに溶かし、ウベローデ粘度計を用いて30℃で測定した。

【0023】(3)ガラス転移温度の測定

示差走査熱量計(DSC、Seiko Instruments社製SSC/5200)を用いて20℃/分の昇温速度で測定した。測定サンプル量は約0.5mgでサンプルパン(Seiko P/N 50-020、50-021)に封入して測定を行った。

【0024】(4)酸価の測定

ポリエステル樹脂0.2gを20mlのクロロホルムに溶解し、0.1NのKOHエタノール溶液で滴定し、樹脂10⁴g当りの当量(eq/10⁴g)を求めた。

【0025】(5)溶液粘度の測定

ポリエステル樹脂をガラス瓶に入れ、80℃に加熱した後、B型粘度計(東京計器(株)製形式BL)を用いて測定した。ローターはNo3を用い、回転数12rpmで測定を行った。

【0026】評価項目

(7)テストピースの作成

塗料組成物をTFS板(ティンフリースチール、70mm×150mm×0.3mm)に膜厚が30~40μmになるように塗装し、200℃×10分の硬化焼き付けを行い、これをテストピースとした。

【0027】(8)塗膜の外観

上記方法にて作成したテストピースを目視で判定する。

○:透明な塗膜外観

△:やや塗膜に濁りあり

×:塗膜が完全に濁っている

【0028】(9)レトルト試験

テストピースを120℃×30分にてレトルト試験を行い、塗膜の状態を目視で判定する。

◎：全く変化なし

○：わずかに白化が見られた

△：少し白化が見られた

×：著しく白化が見られた

【0029】(10)加工性

テストピースを塗面を外側にして180°折り曲げ(0°折り曲げ)、屈曲部を10倍ルーペにて観察した。

◎：全く亀裂なし

○：わずかに亀裂が見られた

△：少し亀裂が見られた

×：著しい亀裂が見られた

【0030】(11)レトルト加工性

テストピースを塗面を外側にして180°折り曲げ(0°折り曲げ)を行った後、試験片を120℃×30分にてレトルト試験を行い、塗膜の状態を目視で判定した。

◎：全く亀裂なし

○：わずかに亀裂が見られた

△：少し亀裂が見られた

×：著しい亀裂が見られた

【0031】(12)耐沸水性

テストピースを沸騰蒸留水中2時間処理した後、塗膜の白化、ふくれ(プリスター)の状態を目視で判定した。

○：良好

△：若干白化、または若干のプリスターあり

×：著しい白化、または著しいプリスターあり

【0032】合成例 (a)

ジメチルテレフタル酸310部、ブタンジオール158部、プロピレングリコール535部、チタンブトキサイド0.5部を3Lフラスコに仕込み、3時間かけて220℃まで徐々に昇温しエステル交換反応を行なった。さらに200℃まで内温させた後、セバシン酸を484部仕込みさらに3時間かけて225℃まで徐々に昇温し、エステル化反応を行った。ついで、30分かけて10mmHgまで減圧初期重合を行い、さらに225℃、1mmHg以下で10分間後期重合を行い、本発明のポリエステル樹脂(a)を得た。得られたポリエステル樹脂(a)は還元粘度が0.18dl/g、ガラス転移温度が-32℃、酸価が10当量/10⁴gの淡黄色で80℃における熔融粘度が30ポイズであった。結果を表1に示す。

【0033】合成例 (b)

ジメチルテレフタル酸232部、エチレングリコール273部、プロピレングリコール334部、チタンブトキサイド0.5部を3Lフラスコに仕込み、3時間かけて220℃まで徐々に昇温しエステル交換反応を行なった。さらに200℃まで内温させた後、セバシン酸を5

66部仕込みさらに3時間かけて225℃まで徐々に昇温し、エステル化反応を行った。ついで、30分かけて10mmHgまで減圧初期重合を行い、さらに225℃、1mmHg以下で10分間後期重合を行った後、200℃まで温度を下げた後、無水トリメリット酸77部を後添加して220℃まで昇温させた後、30分間攪拌して本発明のポリエステル樹脂(b)を得た。得られたポリエステル樹脂(b)は還元粘度が0.21dl/g、ガラス転移温度が-35℃、酸価が750当量/10⁴gの淡黄色で80℃における熔融粘度が25ポイズであった。結果を表1に示す。

【0034】合成例 (c)～(e)

合成例(a)ないしは(b)と同様にして、樹脂組成が表1に示されるような本発明のポリエステル樹脂を合成した。

【0035】比較合成例 (f)～(i)

合成例(a)ないしは(b)と同様にして、樹脂組成が表2に示されるような比較ポリエステル樹脂を得た。

【0036】実施例(1)

20 エピコート#1004(油化シェル・エポキシ(株))70部、イミダゾールC11Z(四国化成(株))1部を添加し、ミキサーで均一に混合した後、押し出し混練り機を80～120℃の温度条件に設定した後、供給口から供給した後、ポリエステル樹脂(a)30部を80℃に加熱して第2供給口あるいはベント口から供給して熔融混練りし、冷却後粉碎し、粒径約28μmの粉体塗料(1)を得た。ついでこの粉体塗料を前述した方法で塗布後、評価を行った。結果を表3に示す。

【0037】実施例(2)～(5)

30 実施例(1)と同様にして、表3に示されるような粉体塗料(2)～(5)を得た。

【0038】比較例(6)～(9)

実施例(1)と同様にして、表4に示されるような比較粉体塗料(6)～(9)を得た。

【0039】実施例(10)

40 ポリエステル樹脂(i)40部、エピコート#1004(油化シェル・エポキシ(株))60部、イミダゾールC11Z(四国化成(株))1部を添加し、ミキサーで均一に混合した後、押し出し混練り機を80～120℃の温度条件に設定した後、供給口から供給して熔融混練りし、冷却後粉碎し、粒径約25μmの粉体塗料(10)を得た。ついでこの粉体塗料を前述した方法で塗布後、評価を行った。結果を表4に示す。

【0040】

【表1】

合 成 例		a	b	c	d	e
樹 脂 組 成 と モ ル 比	ポリカルボン酸成分					
	テレフタル酸	40	30	20	50	30
	イソフタル酸				10	
	トリメリット酸					5
	アジピン酸			80		65
	セバシン酸	60	70		40	
	トリメリット酸 (後付加)		10		5	15
	グリコール成分					
	1, 2-プロピレングリコール	70	60	80	50	55
	エチレングリコール		40			
樹 脂 特 性	ジエチレングリコール			20		
	1, 4-ブタンジオール	30			50	35
	還元粘度 (dl/g)	0.18	0.21	0.23	0.45	0.14
	Tg (°C)	-32	-35	-41	-8	-25
	酸価 (当量/10 ⁶ g)	10	750	15	300	1100
	溶解粘度(ポイズ)/80°C	30	25	35	200	40

【 0 0 4 1 】

【 表 2 】

比 較 合 成 例		f	g	h	i
樹 脂 組 成 と モ ル 比	ポリカルボン酸成分				
	テレフタル酸	70	40		90
	イソフタル酸				
	トリメリット酸				10
	アジピン酸		60	100	
	セバシン酸	30			
	トリメリット酸 (後付加)				27
	グリコール成分				
	1, 2-プロピレングリコール	80	50	60	
	エチレングリコール	20			100
樹 脂 特 性	ジエチレングリコール		50		
	1, 4-ブタンジオール			40	
	トリメチロールプロパン		1		
	還元粘度 (dl/g)	0.50	0.65	0.15	0.10
	Tg (°C)	8	-16	-45	67
	酸価 (当量/10 ⁶ g)	5.8	3.2	6.4	2100
	熔融粘度 (ポイズ)	800	300	10	固体

【 0 0 4 2 】

【 表 3 】

合成例(エポキシ量性)			1	2	3	4	5
配 合 重 量 比	ポリエステル樹脂 (A)		a 30	b 40	c 20	d 60	e 35
	エポキシ 樹脂 (B)	エポコート#1004 ^{*1}			80	50	
		エポコート#1007 ^{*2}	70				65
		エポコート#1009 ^{*3}		60			
	炭酸 (C)	イソグロブC11Z	1	1	1	1	1
	硬化剤 (D)	フェノール樹脂 ショワナー#8EM908			10		
		酸酐水物 無水トリメチル酸					10
	(A) / (B) 比		30/70	40/60	20/80	50/50	35/65
	(B) / (C) 比		98.6/1.4	98.4/1.6	98.8/1.2	98/2	98.5/1.5
	(B) / (D) 比		100/0	100/0	88.9/11.1	100/0	86.7/13.3
塗 膜 性	塗膜外観		○	○	○	○	○
	耐レトルト性		○	◎	◎	○	◎
	加工性		◎	◎	○	○	○
	レトルト加工性		◎	◎	○	○	○
	耐沸水性		○	○	◎	○	◎

【0043】

- * 1 エポキシ当量 875-975 g/eq
 * 2 エポキシ当量 1750-2000 g/eq
 * 3 エポキシ当量 2400-3300 g/eq
 いずれも油化シェル、エポキシ株式会社製 ビスフェノ

ールAグリシジルエーテル化合物。エポキシ当量はエポキシ樹脂ハンドブックより引用。

【0044】

【表4】

15

16

比較例(エポキシ変性)		6	7	8	9	10
配 合	ポリエステル樹脂 (A)	a 70	f 40	g 30	h 50	i 40
	エポキシ 樹脂 (B)	エポキシ#1004 ¹			50	80
		エポキシ#1007 ²	30	60	70	
		エポキシ#1009 ³				
	触媒 (C)	437 ⁴ / 7 ⁵ / C11Z	1	1	1	1
重 量 比	(A) / (B) 比	70/30	40/60	30/70	50/50	40/60
	(B) / (C) 比	98.8/3.2	98.4/1.6	98.6/1.4	98/2	98.4/1.6
	(B) / (D) 比	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0
塗 膜 物 性	塗膜外観	○	×	△	○	○
	耐レトルト性	×	△	×	×	△
	加工性	◎	△	○	◎	△
	レトルト加工性	×	×	×	×	×
	耐沸水性	×	△	×	×	○
備 考			混練時の 作業性が 不良	混練時の 作業性が 不良		

【 0 0 4 5 】

【発明の効果】食品缶内面に塗装される塗料はその性質から毒性がなく、加熱殺菌処理に耐えるものでなければ

ならない。本発明の缶用塗料樹脂組成物は、耐沸水性、耐レトルト性、加工性に優れるため、食品缶の内面、特に缶胴の継ぎ目に有用である。

30